Die Halbtruxonsäuren der Truxillsäurereihe und über das Peri-Truxon.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von

Fritz Möller

aus Recklinghausen.

1932

Die Halbtruxonsäuren der Truxillsäurereihe und über das Peri-Truxon.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von

Fritz Möller

aus Recklinghausen.

1932

Referent: Professor Dr. R. Stoermer.
Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juni 1932.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

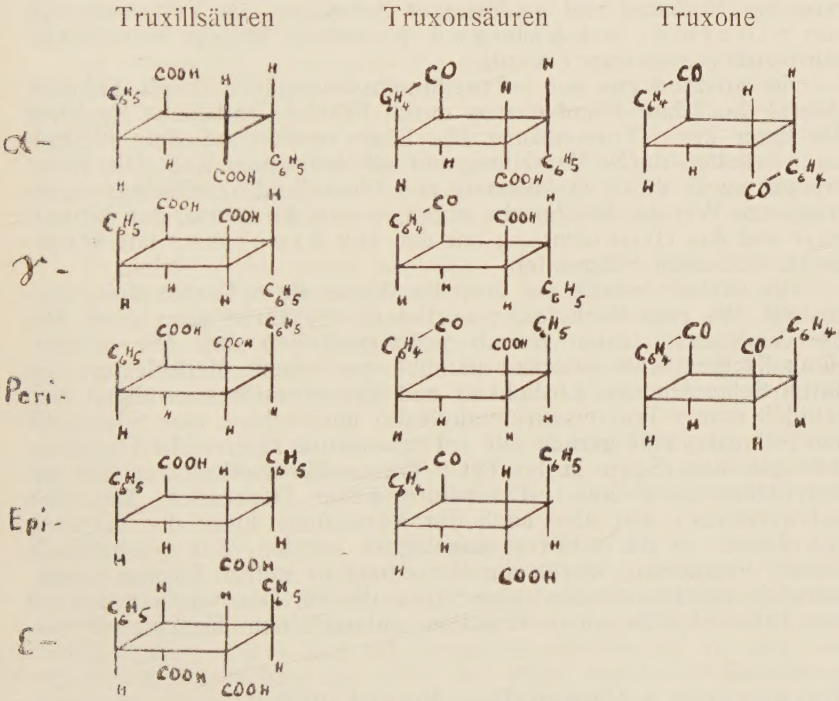
Meinem lieben Vater.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549208_0068

Theoretischer Teil.

In der Truxillsäurereihe sind theoretisch vier Halbtruxonsäuren möglich, die hier der Kürze wegen Truxonsäuren genannt werden sollen. Sie leiten sich ab von der α-, γ-, Peri- und von der Epi-Truxillsäure. Bei diesen Säuren stehen immer wenigstens eine Phenyl- und eine Carboxylgruppe auf der gleichen Seite des Cyclobutanringes. Auf Grund ihrer räumlichen Anordnung sind diese Gruppen befähigt, miteinander unter Bildung eines neuen Ringes zu reagieren. Dieser neue Ring ist das Charakteristikum der Truxonsäuren. Die fünfte Säure der Reihe, die ε-Truxillsäure, genügt der angegebenen Bedingung nicht, sie kann also auch keine Truxonsäure bilden. Die nachstehenden Formeln mögen das veranschaulichen.



Aus den Formeln geht weiter hervor, daß die α- und die Peri-Truxillsäure infolge der Anordnung der Phenyl- und Carboxylgruppen imstande sind, zweimal unter Ringschluß zu reagieren, und in die vorstehend formulierten Truxone überzugehen. Von den Truxon-

säuren und Truxonen waren schon bekannt die γ-Truxonsäure [1]) und das α-Truxon [2]).

Die γ-Truxonsäure wurde von Stoermer und Runge dargestellt aus dem γ-Truxillsäureanhydrid mit Aluminiumchlorid. Dieser Weg kann aber nur bei den Säuren beschritten werden, die ein Anhydrid bilden können, also bei der γ- und der Peri-Säure. Ganz allgemein kann man zu den Truxonsäuren gelangen, wenn man von den Truxillsäurehalbestern ausgeht, deren Chloride man der Friedel-Crafts'schen Reaktion unterwirft, wie das zuerst Stoermer und Asbrand bei der neo-Truxin-b-methylestersäure durchgeführt haben [3]). Auf diese Weise entstehen die Methylester der Truxonsäuren.

Nur bei der Peri-Truxonsäure wurde das Verfahren von Stoermer und Runge beibehalten, weil die Peri-Truxillsäure bei der beschriebenen Behandlung in ihr Anhydrid übergeht, wie Stoermer und Bachér bei ihren Versuchen zur Darstellung des Peri-Truxons beobachtet haben [4]).

Die als Ausgangssubstanzen zur Darstellung der Truxonsäuren benötigten Halbester wurden dargestellt durch vorsichtige Veresterung mit Methanol und gasförmiger Salzsäure, ein Verfahren, das von Stoermer und Asbrand [3]) ebenfalls bei der neo-Truxinsäure zuerst angewandt wurde.

So entstand aus der γ-Truxillmethylestersäure [5]) mit Thionylchlorid das Chlorid und daraus durch Friedel-Crafts'sche Reaktion der Ester der γ-Truxonsäure. Die Säure wurde aus dem Methylester erhalten durch Verseifung mit alkoholischem Kali. Die Ketogruppe wurde durch Oximierung und Phenylhydrazonbildung nachgewiesen. Wie die Mischprobe ergab, waren die Säure, der Methylester und das Oxim identisch mit den von Stoermer und Runge dargestellten Präparaten.

Als nächste wurde auf dieselbe Weise die α-Truxonsäure dargestellt. Bis zum Methylester verlief die Synthese ganz glatt. Bei der Verseifung traten jedoch Schwierigkeiten auf. Mit methylalkoholischem Kali entstand nämlich aus einem Methylester, der durch Schmelzpunkt, Löslichkeit und Kristallisationsvermögen sich deutlich vom γ-Truxonsäuremethylester unterschied, eine Säure, die den Schmelzpunkt gerade der γ-Truxonsäure zeigte. Mit Diazomethan gab diese Säure in der Tat γ-Truxonsäuremethylester, der mit dem Methylester aus γ-Estersäure keine Depression gab. Die α-Truxonsäure war also nach der Verseifung durch die Wirkung des Alkalis in die γ-Form umgelagert worden. Zur Vermeidung dieser Umlagerung wurde die Verseifung in saurer Lösung vorgenommen. Hierbei entstand eine Säure, die mit Diazomethan den bei der Friedel-Crafts'schen Reaktion entstandenen Methylester zu-

---

[1]) Stoermer u. Runge Diss. Rostock 1928.
[2]) Liebermann B. 31. 2095 u. Stoermer u. Foerster B. 52. 1259 (1919).
[3]) B. 64. 2769 (1931).
[4]) B. 57. 15 (1924).
[5]) Stoermer u. Schenck B. 63. 2706 (1930).

rücklieferte: die beiden Präparate gaben, miteinander gemischt, keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Wegen der Unbeständigkeit der α-Truxonsäure gegen Alkali wurde ein Oxim nicht erhalten. Dagegen wurde das Phenylhydrazon leicht gebildet. Nach diesem Beweis für die Anwesenheit einer Ketogruppe wurde durch Titration festgestellt, daß die Säure einbasisch war.

Die α-Truxonsäure wurde der gleichen Reaktion unterworfen wie vorher die α-Methylestersäure. Dabei entstand dasselbe Truxon, das schon Liebermann[2]), sowie Stoermer und Foerster [2]) beschrieben haben. Zur Identifizierung wurde das Phenylhydrazon dargestellt, das mit dem von Liebermann ebenfalls dargestellten Präparat in seinen Eigenschaften übereinstimmte.

Bei der Peri- und Epi-Truxonsäure muß etwas weiter ausgeholt werden, nämlich soweit es sich um das gemeinsame Ausgangsmaterial handelt, das Peri-Truxillsäureanhydrid. Dieses wurde schon von Stoermer und Bachér [4]) dargestellt durch Erhitzen von γ-Truxillsäureanhydrid im Hochvakuum bei 300°. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß einmal nur 12% Peri-Anhydrid erhalten wurden, und daß das übrige Ausgangsmaterial bei diesem Prozeß der Zersetzung anheim fiel, also verloren war.

Es wurde zuerst versucht, die Ausbeute zu steigern. Wenn dieses Ziel auch nicht direkt erreicht wurde, wie aus dem folgenden hervorgeht, so konnte doch durch geänderte Versuchsbedingungen eine beträchtliche Menge des γ-Anhydrids als γ-Säure zurückgewonnen und dadurch die Ausbeute an Peri-Anhydrid indirekt gesteigert werden. Die Versuche, die mit diesem Ziel gemacht wurden, sollen hier angedeutet werden, obwohl sie zum Teil negativ verliefen.

Zunächst sollte durch niedrigere Temperatur die Zersetzung möglichst zurückgehalten werden. Das γ-Anhydrid wurde im offenen Gefäß auf 250—300° erhitzt: es entstand nur wenig oder fast gar kein Pery-Anhydrid, und im übrigen wurde alles Ausgangsmaterial zersetzt. Man mußte also wieder zum Vakuum zurückkehren, um den Luftsauerstoff auszuschließen, der hier offensichtlich eine Rolle spielte.

Das γ-Anhydrid wurde nun im Hochvakuum (2 mm) in Bombenröhren eingeschmolzen und 24 Stunden lang im elektrischen Ofen auf 280° erhitzt. Hierbei wurde im wesentlichen die gleiche Menge Peri-Anhydrid erhalten, wie sie schon Stoermer und Bachér erreicht hatten, und in einigen Fällen etwas mehr (maximal 15 — 16%). Hier stellte sich heraus, daß bei größeren Mengen Peri-Anhydrid unverhältnismäßig viel mehr Zersetzungsprodukte auftraten, als das z. B. bei einer Ausbeute von 12% der Fall war. Zurückgeführt wurde das auf Temperaturdifferenzen bei den verschiedenen Versuchen, die selbst bei völlig konstanter Einstellung des elektrischen Ofens nicht zu vermeiden sind. So wurde von 15% Peri-Anhydrid an aufwärts keine γ-Säure mehr zurückgewonnen.

Ueber das oben angegebene Maximum hinaus war eine Steigerung der Ausbeute nicht mehr möglich: bei höherer Temperatur erfolgte restlose Zersetzung. Ebenso gelang es nicht mit Hilfe von Katalysatoren wie Borsäure, Tierkohle, Chinolin, Essigsäureanhy-

drid und den Nebenprodukten aus den vorhergehenden Versuchen, eine höhere Ausbeute an Peri-Anhydrid zu erreichen. Man mußte sich also mit der geringen Ausbeute bescheiden und versuchen, wenigstens möglichst viel Ausgangssubstanz in Form von γ-Säure zu retten.

Wie nach den Versuchen im offenen Rohr angenommen werden muß, beruht die Zersetzung wohl auf Luftoxydation. Es kommt also entscheidend auf einen möglichst guten Luftabschluß an. Versuche, die im Vakuum der Quecksilberdampfstrahlpumpe (0,1 mm) angestellt wurden, bestätigten diese Annahme durchaus. Selbst bei Temperaturen über 300° wurde noch keine Zersetzung beobachtet, allerdings auch keine Bildung von Peri-Anhydrid. Erst bei 310 — 320° nahmen diese Versuche den gleichen Verlauf wie die vorigen.

Da diese Art des Luftabschlusses ziemlich umständlich war, wurde dazu übergegangen, die Röhren mit Stickstoff zu füllen, und zwar zeigten Versuche bei 2, 10 und 760 mm Druck die gleichen Ergebnisse, sodaß damit feststand, daß es nur auf den Luftabschluß, nicht aber auf das Vakuum entscheidend ankommt.

In der Folge wurden auf Grund dieser Erfahrung die Röhren mit trockenem Stickstoff ausgeblasen und während des Zuschmelzens zur Vermeidung des Eindringens von Luft in der Weise verschlossen, daß eine Kapillare mit einem Kork auf das Rohr aufgesetzt wurde. Die Resultate bei diesen Versuchen waren durchaus befriedigend: es wurden reineres Peri-Anhydrid und mehr γ-Säure erhalten als vorher. Die Ausbeute schwankte auch hier, aus dem gleichen Grunde wie bei den vorhergehenden Versuchen, in denselben Grenzen. Bei 12% Peri-Anhydrid konnten etwa 62% γ-Säure zurückgewonnen werden (Mittel aus 4 Versuchen). Dieses Verhältnis zwischen der Menge des Peri-Anhydrids und der des zurückgewonnenen Ausgangsmaterials ist bei weitem das günstigste. Wenn man nämlich die γ-Säure von der Menge des angewandten γ-Anhydrids abzieht, die Ausbeute an Peri-Anhydrid also nur von dem tatsächlich umgesetzten γ-Anhydrid berechnet, ergibt sich das mit noch größerer Deutlichkeit, wie folgende Beispiele zeigen mögen.

Peri-Anh. (abs. Ausb.)	γ-Säure	Zers.-Prod.	Peri-Anh. (n. Abz. d. γ-Sre.)
12% (275—280°)	62%	25%	29%
15% (280—285°)	36%	48%	23%

Der Umstand, daß die Umlagerung des γ-Anhydrids immer nur bis zu einer bestimmten Menge Peri-Anhydrid (15—16%) geht, läßt auf ein Gleichgewicht schließen, das sich zwischen den beiden Stoffen einstellt. Versuche bei Temperaturen niedriger als 260° ergaben, daß das Gleichgewicht hier noch völlig auf der Seite des γ-Anhydrids liegt. Es verschiebt sich dann bei steigender Temperatur nach der Seite des Peri-Anhydrids und würde sich oberhalb 280° auch noch weiter nach dieser Seite verschieben, wenn nicht die Zersetzung, die mit der Umlagerung Hand in Hand geht, die Ausbeute nach oben hin begrenzte. Ueber 280° entstanden nur Zersetzungsprodukte, die bei normalem Verlauf nur in minimaler

Menge gebildet wurden. Bei diesen Zersetzungsprodukten handelte es sich um braune bis schwarze, zum Teil ungesättigte, humusartige Stoffe von niedrigem Schmelzpunkt, die weder Säuren noch Anhydride waren. Sie wurden nicht weiter untersucht.

Stoermer und Bachér [4]) hatten aus dem Peri-Anhydrid mit Ammoniak eine Amidsäure erhalten, von der nicht feststand, ob sie der Peri- oder der Epi-Säure zuzurechnen war. Wie die Verseifung mit gasförmiger salpetriger Säure in Eisessig ergab, leitet sich diese Amidsäure tatsächlich von der Epi-Säure ab: die bei der Reaktion wahrscheinlich intermediär entstandene Peri-Amidsäure war also durch die Wirkung des Ammoniaks der Umlagerung verfallen. Davon war nur der Teil verschont geblieben, der durch Wasserabspaltung in das Imid [5]) übergegangen war. Von diesem Imid wurde nach Rast [6]) das Molekulargewicht bestimmt, wobei es sich als monomolekular erwies. Ein monomolekulares Imid kann aber nur die Peri-Säure bilden, nicht dagegen die Epi-Säure. Weitere Versuche, die die Zugehörigkeit des Imids zur Peri-Säure beweisen sollten, so die Aufspaltung zur Amidsäure mit alkoholischem Kali, verliefen negativ, da sich das Imid gegen dieses Agens in jeder Konzentration und bei Temperaturen bis zu 150° beständig zeigte. Hier sei im Zusammenhang gleich darauf hingewiesen, und das bestätigt die obige Annahme in betreff des Verlaufs der Amidsäurebildung, daß die später zu besprechende Peri-Amidsäure beim Erhitzen mit Ammoniak auf 110° ebenfalls unter teilweiser Imidbildung in die Epi-Amidsäure übergeht. Epi-Amidsäure liefert unter gleichen Bedingungen kein Imid. Die Zugehörigkeit des Imids zur Peri-Säure kann damit wohl als erwiesen gelten.

Die Peri-Amidsäure wurde erhalten durch Behandlung der alkoholischen Suspension des Peri-Anhydrids mit Ammoniakgas. Die Säure schmolz im geschlossenen Röhrchen bei 253°, während im offenen Rohr Ammoniak entwich und der Schmelzpunkt des Peri-Anhydrids gefunden wurde. Mit der Epi-Amidsäure gab sie eine Depression von 30°. Bei der Verseifung mit salpetriger Säure und Eisessig entstand Peri-Anhydrid, das auch schon durch bloßes Kochen der Amidsäure mit Eisessig gebildet wurde. Diese Eigenschaft macht die Amidsäure wichtig zur Darstellung von reinstem Peri-Anhydrid, das sonst nur durch langwieriges Umkristallisieren aus Eisessig einigermaßen rein zu erhalten ist.

Im übrigen liegt hier die Bedeutung der Amidsäuren darin, daß aus ihren Methylestern durch Verseifung der Amidgruppe mit salpetriger Säure die Halbester der betreffenden Truxillsäuren hervorgehen.

Bei der Peri-Amidsäure entstand auf diese Weise ein Gemisch von wenig Peri- und viel Epi-Estersäure, was daraus hervorging, daß der Stoff bei 195°, also höher schmolz als die reine von Stoermer und Bachér [4]) dargestellte Peri-Methylestersäure. Bei weiterem Zusatz von reiner Peri-Estersäure zum Gemisch sank dessen Schmelzpunkt um 15°. Daß es sich hier tatsächlich um ein Gemisch von Estersäuren handelte, erwies die Titration, die eine Carboxylgruppe ergab. Weitere Versuche zur Trennung des Gemisches wur-

[6]) B. 55. 1051 (1921) u. B. 60. 473 (1927).

den nicht unternommen, da es sich in der Hauptsache um Epi-Estersäure handelte, auf deren Gewinnung in diesem Zusammenhang kein Wert gelegt wurde. Interessant ist hier vielleicht die Beobachtung, daß die Derivate der Peri-Truxillsäure sich viel leichter umlagern als diese selbst, eine Feststellung, die auch schon Stoermer und Bachér bei der Verseifung des Peri-Säuredimethylesters gemacht haben.

Bei der Peri-Amidsäure wurde eine Umlagerung auch dann beobachtet, wenn sie mit wässrigem Alkali auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Gleichzeitig trat hierbei die Verseifung der Amidgruppe ein: es entstand Epi-Truxillsäure, die mit Epi-Säure anderer Herkunft keine Schmelzpunktsdepression gab.

Bei der Verseifung des aus Epi-Amidsäure mit Diazomethan dargestellten Methylesters in Eisessig mit salpetriger Säure entstand die bereits von Stoermer und Bachér dargestellte Epi-Truxillmethylestersäure [6]).

Wie nun ein Blick auf die Formel der Epi-Truxillsäure zeigt, sind ihre beiden Carboxylgruppen keineswegs gleichwertig. Ein Carboxyl steht eingeschlossen zwischen den beiden Phenylen, während das andere eine exponierte Stellung auf der entgegengesetzten Seite des Cyclobutanringes inne hat. Daraus folgt, daß sich von der Epi-Säure zwei Reihen von Halbestern, Amidsäuren usw. ableiten. Die gleichen Bedingungen liegen bei der von Stoermer und Asbrand [7]) bearbeiteten neo-Truxinsäure vor. Die genannten Verfasser haben zur Unterscheidung der beiden Reihen ein Nomenklaturprinzip eingeführt, das auch hier übernommen werden soll. Danach erhält die Carboxylgruppe, die bei den Phenylen steht, den Index a, während die freistehende den Index b führt.

Für die Epi-Amidsäure und die Estersäure läßt sich auf Grund des hier schon angeführten Verhaltens dieser Stoffe betreffs der Zugehörigkeit zur a- bezw. b-Reihe vermutungsweise einiges sagen. Die an einer Carboxylgruppe veränderte Peri-Truxillsäure lagert sich leichter um als die Säure selbst. Man kann daraus wohl schließen, daß die Epi-Amidsäure aus der Peri-Form durch Stellungswechsel der amidierten Carboxylgruppe hervorgegangen ist. Die Säureamidgruppe würde dann frei, d. h. allein auf einer Seite des Ringes stehen, während das freie Carboxyl bei den Phenylen verbleibt. Die Epi-Amidsäure wäre demnach also eine Epi-Truxill-b-amidsäure. Die aus ihrem Methylester durch Verseifung der Amidgruppe entstandene Estersäure müßte dann notwendig die Epi-Truxill-a-methylestersäure sein. Diese a-Estersäure wurde von Stoermer und Bachér durch halbseitige Verseifung des Epi-Truxillsäuredimethylesters erhalten [6]). Diese Tatsache steht durchaus im Einklang mit der aufgestellten Theorie: denn es ist sehr wahrscheinlich, daß die freistehende Estergruppe leichter zu verseifen ist, als die andere zwischen den Phenylen sicher weitgehend sterisch behinderte, gerade so wie bei der halbseitigen Verseifung des neo-Truxinsäuredimethylesters [7]).

Wenn nun die Annahme von der verschiedenen Reaktionsfähigkeit der Carboxylgruppen stimmt, müßte die Epi-Truxill-b-

[7]) B. 64. 2796 (1931).

methylestersäure aus der Epi-Truxillsäure entstehen durch vorsichtige Veresterung; denn die alleinstehende (b-) Carboxylgruppe müßte zuerst methyliert werden.

Tatsächlich wurde aus Epi-Truxillsäure beim Sättigen der methylalkoholischen Lösung mit gasförmiger Salzsäure in der Kälte eine Säure erhalten, die sich in ihren Eigenschaften von der a-Estersäure verschieden zeigte. Sie schmolz wesentlich niedriger und löste sich in Methanol viel leichter als die andere Estersäure. Mit Soda erhielt man ein ziemlich schwer lösliches Natriumsalz, das sich beim mehrtägigen Stehen in der Mutterlauge wieder löste: die Estergruppe war verseift, es lag nunmehr Epi-Säure vor. Man sieht hier wieder die große Reaktionsfähigkeit der b-Carboxylgruppe im Gegensatz zum a-Carboxyl; denn bekanntlich ist die a-Estersäure noch beständig gegen alkoholisches Kali.

Aus beiden Estersäuren wurde mit Diazomethan der gleiche Dimethylester gewonnen, den schon Stoermer und Bachér aus der Epi-Truxillsäure direkt erhalten hatten. Ein Gemisch aus allen drei Präparaten gab keine Schmelzpunktserniedrigung. Der letzte Beweis für die Richtigkeit der aufgestellten Estersäureformel konnte erst durch die Bildung der Epi-Truxonsäure aus der b-Estersäure erbracht werden.

Nach obigen Ueberlegungen müßte die durch partielle Veresterung erhaltene (b-) Estersäure zur Truxonsäurebildung befähigt sein. Bei ihr steht die freie Carboxylgruppe bei den Phenylen, sodaß sie damit zum Ringschluß prädestiniert ist. Die Annahme wurde auch durch diesen Versuch bestätigt.

Wie das schon eingangs [8]) beschrieben wurde, entstand auch hier die Truxonsäure aus dem Chlorid der Epi-Truxill-b-methylestersäure durch Friedel-Crafts'sche Reaktion und nachfolgende Verseifung des erhaltenen Epi-Truxonsäuremethylesters. Aus der Ketonsäure wurde mit Diazomethan der gleiche Methylester zurückerhalten. Die Ketogruppe wurde durch Oximierung und eine Carboxylgruppe durch Titration nachgewiesen. Wie bei der γ-Truxonsäure wurde auch bei der Epi-Truxonsäure keine Umlagerung beobachtet.

Die Peri-Truxonsäure wurde, wie schon gesagt, nicht auf dem üblichen Wege dargestellt. Sie entstand bei 12stündigem Erhitzen von Peri-Anhydrid mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff. Sie hat von allen Truxonsäuren den höchsten Schmelzpunkt, steht aber in Hinsicht der Löslichkeit zwischen der α-Truxonsäure und der γ-Truxonsäure. Eine Sonderstellung nehmen ihre Salze ein, die alle spielend leicht löslich sind.

Mit Hydroxylamin in alkalischer Lösung entstand aus der Peri-Truxonsäure unter Umlagerung das Oxim der Epi-Säure. Beim Erhitzen mit 10%iger Kalilauge wurde die Peri-Truxonsäure ebenfalls in die Epi-Form umgelagert. Die entstandene Epi-Truxonsäure wurde durch ihren Methylester und durch das oben erwähnte Oxim identifiziert.

Bei der Friedel-Crafts'schen Reaktion selbst wurde noch eine andere Umlagerung beobachtet, die auf die Wirkung des Aluminium-

---

[8]) s. Darstellung der γ-Truxonsäure (S. 6).

chlorids zurückgeführt wurde. Es entstand nämlich ein Reaktionsprodukt, das einen sehr unscharfen Schmelzpunkt zeigte. Außerdem fiel es aus der ammoniakalischen Lösung beim Ansäuern oft als Schmiere aus, die nachher erstarrte. Es handelte sich also offenbar um ein Gemisch aus mehreren Truxonsäuren, das zur Abtrennung der schmierigen Verunreinigungen mit kaltem Aether ausgezogen wurde. Der Aetherrückstand wurde in Ammoniak gelöst und gab mit Chlorcalcium einen Niederschlag. Das ausgefällte Kalksalz wurde mit Salzsäure zerlegt. Die erhaltene Säure erwies sich durch ihren Schmelzpunkt und durch ihren Methylester als γ-Truxonsäure. Man konnte die Abtrennung der γ-Säure auch dadurch erreichen, daß man, ohne vorher mit Aether zu extrahieren, die ammoniakalische Lösung des Truxonsäuregemisches mit Chlorcalcium stehen ließ, eine Methode, die allerdings wesentlich zeitraubender ist als die erstgenannte.

Die Ketogruppe wurde wie bei der α-Truxonsäure auch hier durch Phenylhydrazonbildung nachgewiesen, ebenso die eine Carboxylgruppe durch Titration. Ein fester, durch den Schmelzpunkt charakterisierter Methylester konnte von der Peri-Truxonsäure weder mit Diazomethan noch mit Methanol und Salzsäuregas erhalten werden. Wenn es vereinzelt gelang, den Ester in halbfestem Zustand zu fassen, so zerfloß er entweder schon beim Abpressen auf Ton oder beim Umkristallisieren. Beim Verseifen des schmierigen Esters wurde die Peri-Truxonsäure zurückerhalten.

Der Grund zu diesem Verhalten des Esters ist wahrscheinlich darin zu suchen, daß die Peri-Truxonsäure noch nicht völlig von fremden Beimengungen befreit werden konnte. Dafür spricht auch die Tatsache, daß die Säure in der reinsten Form noch keinen einheitlichen Schmelzpunkt hatte. Sie schmolz trotz häufigen Umkristallisierens aus Methanol von 221 — 224°. Man kann also wohl annehmen, daß die Peri-Truxonsäure mit der Verunreinigung Mischkristalle bildet. Dieselbe Erscheinung des unscharfen Schmelzpunktes zeigte auch das Phenylhydrazon.

Zusammenfassend kann über die vier Truxonsäuren gesagt werden, daß man es hier mit zwei Gruppen zu tun hat. Das sind die Peri- und Epi-Säure auf der einen, die α- und γ-Säure auf der anderen Seite. In jeder Gruppe gibt es eine beständige und eine unbeständige oder besser labile Form, die durch Alkali in die beständige übergeht. Gewissermaßen die Querverbindung zwischen beiden Gruppen bildet die Eigenschaft der Peri-Säure, unter gewissen Bedingungen in die γ-Säure überzugehen.

Ueber die Löslichkeit der Säuren wäre zu sagen, daß sie sich gut lösen in Aceton, Methanol und Eisessig vor allem in der Wärme. Und zwar nimmt die Löslichkeit ab von der α-Säure über die Peri- und Epi-Säure zur γ-Truxonsäure. In Aether sind die Epi- und die γ-Form leichter, die beiden anderen schwerer löslich. Bei den Estern

liegen die Verhältnisse ähnlich bezüglich der Löslichkeit in Methanol. Bei den Salzen liegen die Löslichkeitsverhältnisse ganz anders. So sind z. B. bei der α-Säure das Kalksalz, das Natrium- und das Ammoniumsalz schwer löslich; die beiden ersten kann man sogar beinahe als unlöslich bezeichnen. Bei der γ- sowie bei der Epi-Truxonsäure sind nur die Kalksalze schwer löslich und zwar das der γ-Säure erheblich schwerer als das der Epi-Säure. Die Peri-Säure bildet auffallenderweise überhaupt keine Salze, die auch nur andeutungsweise schwer löslich genannt werden können.

In folgendem Schema seien noch die Schmelzpunkte der Truxonsäuren und ihrer Derivate zusammengestellt.

	α-	γ-	Peri-	Epi-
Truxonsäure	216°	152°	221—224°	160°
Methylester	186°	128°	—	106—107°
Oxim	—	207°	—	260° (Zers.)
Phenylhydrazon	239°	225°	189°(unsch.)	—

Das Peri-Truxon, dessen Darstellung Stoermer und Foerster [2]) sowie Stoermer und Bachér [4]) schon früher versucht hatten, ging aus der Peri-Truxonsäure hervor, indem ihr Chlorid der Friedel-Crafts'schen Reaktion unterworfen wurde. Es löste sich leicht in Aceton und Eisessig, etwas schwerer in Methanol, während das α-Truxon nur in Eisessig, und selbst da noch sehr schwer löslich ist. Ebenso schmilzt das Peri-Truxon viel niedriger als das α-Truxon. Die große Differenz zwischen den Schmelzpunkten der beiden Stoffe ist umso auffälliger, als die Schmelzpunkte der Truxillsäuren sowie die der entsprechenden Truxonsäuren, ziemlich dicht beieinander liegen, wie das auch aus folgender Zusammenstellung hervorgeht.

	Truxillsäure	Truxonsäure	Truxon
α-	285°	216°	293°
Peri-	266°	221—224°	194°

In Anlehnung an die Tatsache, daß bei den von Stoermer und Foerster [2]) dargestellten Diphenyltruxonen die niedrig schmelzende Form in die hochschmelzende umgelagert werden kann durch Erhitzen über den Schmelzpunkt, wurden ähnliche Zusammenhänge auch bei den Truxonen vermutet. Jedoch weder durch bloßes Erhitzen des Peri-Truxons über den Schmelzpunkt noch durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr bei 180° gelang es, α-Truxon zu erhalten. Weitere Versuche in der Art der zuletztgenannten scheinen jedoch nicht ganz aussichtslos zu sein. Insofern nämlich, als eine glasige Masse erhalten wurde, die bedeutend höher schmolz als das Peri-Truxon, woraus man vielleicht auf die Anwesenheit von α-Truxon schließen darf. Isoliert wurde, wie gesagt, bisher kein α-Truxon.

Experimenteller Teil.

Halbseitige Veresterung der γ-Truxillsäure zur γ-Truxillmethylestersäure [5]) Smp. 184°.

γ-Truxillsäure wurde in Methanol suspendiert und bei Zimmertemperatur mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Unmittelbar darauf wurde das Reaktionsgemisch in die dreifache Menge Wasser gegossen und bis zum völligen Absitzen des Niederschlages stehen gelassen. Der abfiltrierte Niederschlag wurde mit wässrigem Ammoniak verrieben, wobei die Estersäure und die unveränderte γ-Säure in Lösung gingen. Der ungelöst gebliebene Dimethylester wurde abfiltriert, und das Filtrat angesäuert. Der Niederschlag wurde nach der Filtration in heißer, 10%iger Soda gelöst. Beim Erkalten fiel das Natriumsalz der Estersäure nahezu vollständig als weißes Kristallpulver aus. In der Mutterlauge verblieb zur Hauptsache γ-Säure, die in Freiheit gesetzt, zu gleichen Versuchen wieder verwandt werden konnte. Das Natriumsalz wurde in Wasser gelöst, wenn nötig mit Tierkohle entfärbt und dann mit Salzsäure zerlegt. Die Estersäure kristallisierte aus Methanol in dicken Nadeln. und schmolz bei 184°. Ausbeute: 68%. Mit Diazomethan entstand γ-Truxillsäuredimethylester Smp. 127°.

γ-Truxillmethylestersäurechlorid.

Die γ-Truxillmethylestersäure wurde in benzolischer Suspension mit überschüssigem Thionylchlorid solange gekocht, bis eine klare Lösung entstanden war. Das Benzol und das Thionylchlorid wurden abdestilliert, und die letzten Spuren dieser Stoffe im Vakuumexsikkator verjagt.

γ-Truxonsäuremethylester Smp. 127—128°.

Das Säurechlorid wurde, ohne daß es vorher isoliert zu werden brauchte, in frisch destiliertem trockenen Schwefelkohlenstoff gelöst und mit der fünffachen Menge wasserfreiem Aluminiumchlorid etwa 1 Std. auf dem Wasserbade erwärmt. Der Schwefelkohlenstoff wurde darauf abdestilliert und abermals im Vakuumexsikkator restlos vertrieben. Dann wurde das feingepulverte Reaktionsgemisch in eisgekühlte konzentrierte Salzsäure in kleinen Portionen eingetragen, da sonst die Reaktion zu heftig wurde. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde der entstandene γ-Truxonsäuremethylester abfiltriert oder, falls er ölig ausfiel, mit Benzol aus der salzsauren Lösung ausgeschüttelt. Das Rohprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert. Es entstanden gut ausgebildete Nadeln vom Smp. 127—128°. Ausbeute: 85% der Theorie.

Verseifung des Methylesters zur γ-Truxonsäure [1]) Smp. 152°.

Der Ester wurde mit 2%igem alkoholischen Kali gelinde erwärmt, und dann solange stehen gelassen, bis eine Probe sich in

Wasser klar löste. Dann wurde mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt, eventuell mit Tierkohle entfärbt, und angesäuert. Die abfiltrierte Säure wurde aus Methanol oder Aceton in Form von mattglänzenden Blättchen erhalten und schmolz bei 152°. Ausbeute nahezu quantitativ. Die Titration der Säure mit Phenolphtalein in Aethylalkohol ergab eine Carboxylgruppe.

$C_{18}H_{14}O_3$ (278,11).

0,0549 g Sbst., ber.: 1,974 ccm, verbr.: 1,968 ccm $^n/_{10}$ KOH.

Mit Diazomethan, das in die methylalkoholische Lösung der Truxonsäure bis zur bleibenden Gelbfärbung eingeleitet wurde, entstand der oben bereits beschriebene γ-Truxonsäuremethylester. Der Mischschmelzpunkt beider Präparate gab keine Depression.

Oxim der γ-Truxonsäure [1]) Smp. 207°.

Ein Mol γ-Truxonsäure, drei Mol Hydroxylaminchlorhydrat und neun Mol Kali wurden in wenig Wasser 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten fiel beim Ansäuern mit Essigsäure das Oxim, das aus Methanol umkristallisiert bei 207° schmolz. Es wurde erhalten in langen Nadeln von schwach gelber Farbe. Das Oxim gab bei der Mischprobe mit einem Präparat von Stoermer und Runge keine Depression des Schmelzpunktes.

Phenylhydrazon der γ-Truxonsäure Smp. 225°.

Reine γ-Truxonsäure wurde mit überschüssigem Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure einige Minuten erwärmt, dann mit Wasser verdünnt und erkalten gelassen. Dabei schied sich das Phenylhydrazon zum Teil schon kristallinisch ab. Das aus Methanol mehrmals umkristallisierte γ-Truxonsäurephenylhydrazon bildete schöne hellgelbe seidenglänzende Fäden und zeigte den Schmelzpunkt 225°.

α-Truxillmethylestersäure [9]) Smp. 195°.

Reine α-Truxillsäure wurde in Methanol suspendiert und möglichst rasch mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Die Lösung, die sich dabei zum Sieden erhitzte, wurde in dem Augenblick in Wasser gegossen, da sie nahezu klar war. Die weitere Aufarbeitung und Reinigung über das schwerlösliche Natriumsalz war die gleiche wie bei der γ-Estersäure. Die reine α-Methylestersäure schmolz bei 195° übereinstimmend mit dem in obiger Literatur angegebenen Schmelzpunkt. Ausbeute: bis zu 32%. Die höchste Ausbeute wurde mit gefällter α-Säure erzielt. Bei kristallisierter α-Säure dauerte der Sättigungsvorgang länger, weil diese Säure sich viel langsamer löst als die gefällte. Unter diesen Umständen wurde mehr Dimethylester und weniger Estersäure erhalten. Mit Diazomethan entstand der α-Truxillsäuredimethylester Smp. 174°.

α-Truxillmethylestersäurechlorid.

Die Chlorierung wurde genau so mit Thionylchlorid, das vorher über Leinöl destilliert worden war, vorgenommen, wie das schon bei der γ-Säure angegeben wurde. Wegen der Schwerlöslichkeit der Estersäure dauerte die Chlorierung in diesem Fall etwas länger.

---

[9]) Diss. Bartels, Rostock (1924).

α-Truxonsäuremethylester Smp. 186°.

Der Ester wurde auf die gleiche Art gewonnen wie der γ-Truxonsäuremethylester. Er kristallisierte aus Methanol in Nadeln und schmolz bei 186°. Ausbeute: 88% der Theorie.

Verseifung zur α-Truxonsäure Smp. 216°.

Der Ester wurde in Eisessig gelöst, mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und soviel Wasser versetzt, daß in der Siedehitze alles gelöst war. Als das erreicht war, wurde das Gemisch solange gekocht, bis eine herausgenommene Probe sich klar in Ammoniak löste. Die Lösung wurde mit reichlich Wasser verdünnt und bis zum Absitzen der Säure stehen gelassen. Die Säure wurde über ihr Natriumsalz (genau wie die Estersäure) gereinigt und aus Methanol umkristallisiert. Weißes Kristallpulver vom Schmelzpunkt 216°. Ausbeute quantitativ. Die Säure löste sich leicht in Aceton, Eisessig und Methanol und schwer in Aether. Aus der ammoniakalischen Lösung wurde mit 50%igem Chlorcalcium das sehr schwer lösliche Kalksalz erhalten als voluminöser Niederschlag. Mit Soda entstand ein ebenfalls sehr schwer lösliches Natriumsalz. Selbst das Ammoniumsalz erwies sich als ziemlich schwer löslich in Wasser. Mit Diazomethan wurde der obige Methylester zurückerhalten und durch Mischschmelzpunkt identifiziert. Die Titration ergab eine Carboxylgruppe.

$C_{18}H_{14}O_3$ (278.11).

0,0471 g Sbst., ber.: 1,694 ccm $^n/_{10}$ KOH,
verbr.: 1,699 ccm $^n/_{10}$ KOH.

Phenylhydrazon der α-Truxonsäure Smp. 239°.

Das Phenylhydrazon entstand beim Erhitzen von α-Truxonsäure mit Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure. Bereits während des Erwärmens fiel das Hydrazon aus. Es wurde abfiltriert, und aus Methanol umkristallisiert. Das Phenylhydrazon ist ein weißes, am Licht sich hellgelb färbendes Kristallpulver vom Smp. 239°.

$C_{24}H_{20}O_2N_2$ (368,18).

4,931 mg Sbst., 0,325 ccm N_2 (18° 765 mm),
ber.: 7,61% N, gef.: 7,61% N.

α-Truxonsäurechlorid und α-Truxon Smp. 293°.

Das Chlorid der α-Truxonsäure wurde genau so erhalten, wie das an anderer Stelle [10]) eingehend beschrieben worden ist. Die Friedel-Crafts'sche Reaktion des Chlorids in Schwefelkohlenstoff wurde genau so ausgeführt, wie es Stoermer und Foerster bei der Darstellung des α-Truxons aus α-Truxillsäure angeben [2]). So wurde das gleiche Truxon erhalten, das auch außer den angegebenen Verfassern von Liebermann [11]) aus Zimtsäure dargestellt worden ist. Es wurde identifiziert durch Mischschmelzpunkt mit

[10]) Siehe S. 14.
[11]) Liebermann und Bergami B. 22. 785.

einem älteren Präparat und durch den Schmelzpunkt des Phenylhydrazons, der mit Liebermann übereinstimmend zu 270° gefunden wurde.

Peri-Truxillsäureanhydrid Smp. 287°.

Zur Darstellung größerer Mengen Peri-Truxillsäureanhydrid wurde das Verfahren von Stoermer und Bachér [4]) dahingehend modifiziert, daß das γ-Anhydrid nicht mehr im Hochvakuum auf 300°, sondern im Rohr in Stickstoffatmosphäre auf 280° erhitzt wurde.

Zu diesem Zwecke wurden die Bombenrohre zu etwa ein Drittel mit reinem, getrockneten und fein gepulverten γ-Truxillsäureanhydrid gefüllt, mit Stickstoff ausgeblasen und mit Kork und Kapillare verschlossen. Die Rohre wurden dann zugeschmolzen und im elektrischen Bombenofen 20—24 Stdn. auf 280° erhitzt. Da die Röhren unter mehr oder weniger starkem Druck standen, wurden sie nach dem Erkalten vorsichtig in der Flamme geöffnet. Wie schon gesagt, war es nicht möglich, trotz genau der gleichen Einstellung des Ofens, bei den verschiedenen Versuchen eine konstante Temperatur von 280° zu erzielen. Die Folge war eine schwankende Ausbeute an Peri-Anhydrid und an Zersetzungsprodukten. Mit der Menge der entstandenen Zersetzungsprodukte Hand in Hand ging der in den Rohren auftretende Druck.

Nach dem Oeffnen der Röhren wurde der Inhalt, eine gelbe bis braune, zuweilen kristallinisch erstarrte, zuweilen harzige Masse mit Eisessig herausgelöst, und 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dabei wurde das unveränderte γ-Anhydrid vollständig verseift, während das Peri-Anhydrid als solches zurückblieb. Die Eisessiglösung wurde in siedend heißem Zustand möglichst rasch filtriert und zum Erkalten stehen gelassen. Das Peri-Anhydrid schied sich dabei in flachen Täfelchen zum größten Teil aus. Der Rest wurde erhalten beim Eindampfen der Mutterlauge auf die Hälfte. Zur Befreiung von etwa mitgefallener γ-Säure wurde das Anhydrid mit kalter Sodalösung verrieben. Das zuweilen auch in Form von Nadeln erhaltene, meist noch schwach braun gefärbte Anhydrid schmolz bei 283°. Ueber die Gewinnung von ganz reinem Peri-Anhydrid vom Smp. 287° soll in Folgendem noch die Rede sein. Zur Darstellung der Amidsäuren wurde das Rohprodukt nicht weiter gereinigt. Die Ausbeute betrug, wie schon gesagt, 12% bei 62% wiedergewonnener γ-Säure, oder wenn man nur das tatsächlich umgesetzte Ausgangsmaterial der Ausbeuteberechnung zu Grunde legte, 29% Peri-Anhydrid.

Zur Wiedergewinnung der γ-Säure wurde die braune Mutterlauge des Peri-Anhydrids mit Wasser auf das fünffache Volumen verdünnt und solange stehen gelassen, bis der Niederschlag sich gesetzt hatte. Dieser Niederschlag wurde nach der Filtration mit kalter 10%iger Soda verrieben, bis aus dem Filtrat beim Ansäuern keine γ-Säure mehr ausfiel. Der in Soda unlösliche Rückstand, eine braune bis schwarzbraune humusartige Substanz, die sehr unscharf weit unter 100° schmolz, reagierte stark ungesättigt gegen Kaliumpermanganat. Sie war mit alkoholischem Kali unverseifbar und

konnte infolgedessen weder aus Säuren noch aus Anhydriden bestehen. Sie war also in diesem Zusammenhang ohne weiteres Interesse und wurde nicht weiter untersucht.

Peri-Truxillamidsäure Smp. 253°.

In die alkoholische Suspension von fein gepulvertem Peri-Anhydrid wurde solange gasförmiges Ammoniak eingeleitet, bis sich alles gelöst hatte. Die alkoholische Lösung wurde mit dem halben Volumen verdünnten Ammoniaks versetzt und mit Tierkohle gekocht. Die filtrierte, noch heiße Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert. Beim Erkalten schied sich die Peri-Amidsäure in feinen Nadeln aus. Der Rest wurde beim Einengen der Lösung erhalten. Zur Reinigung wurde die Säure in Alkohol suspendiert und mit trockenem Ammoniakgas gesättigt. Die Zurückgewinnung der Amidsäure aus dem Ammonsalz war die gleiche wie vorher. Dieses Verfahren wurde so oft wiederholt, bis die Lösung des Ammonsalzes völlig farblos war, und die beim Ansäuern erhaltene Säure einen scharfen Schmelzpunkt zeigte. Die Peri-Amidsäure schmolz im geschlossenen Röhrchen unter Aufschäumen bei 253°. Ausbeute quantitativ. Die Amidsäure erwies sich als mäßig schwer löslich in Eisessig und als fast unlöslich in Alkohol.

Verseifung der Amidgruppe.

Die Peri-Amidsäure wurde in Eisessig gelöst und mit gasförmiger salpetriger Säure solange behandelt, bis die Lösung grün gefärbt war. Die gasförmige salpetrige Säure wurde erhalten aus Arsenik durch Erwärmen mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,35. Dabei kristallisierte eine Substanz aus, die durch ihre Kristallform und ihren Schmelzpunkt als Peri-Anhydrid erkannt wurde. Die Abspaltung von Ammoniak aus der Amidsäure geht so leicht vor sich, daß bereits bloßes Kochen mit Eisessig genügte, um aus ihr das Peri-Anhydrid zu erhalten. Dieses Anhydrid war das reinste Produkt, das innerhalb dieser Untersuchungen gewonnen wurde. Sein Schmelzpunkt lag bei 287°. Die Kristalle, große, glänzende, durchsichtige Täfelchen zeigten im auffallenden Lichte schwach blaue Fluoreszenz. Wo immer es auf reines Peri-Anhydrid ankam, wurde es auf diese Weise dargestellt.

Peri-Truxillamidsäuremethylester Smp. 197—198°.

Peri-Amidsäure wurde in Aethylglykollösung mit Diazomethan gesättigt. Beim Verdünnen mit Wasser kristallisierte der Methylester in Form von Nadeln aus. Er schmolz aus Methanol bei 197—198°.

Verseifung des Peri-Truxillamidsäureesters zur Estersäure.

Der Ester wurde in Eisessig gelöst und mit gasförmiger salpetriger Säure bis zur bleibenden Grünfärbung behandelt. Die Lösung wurde nach mehrstündigem Stehen mit Wasser verdünnt. Der abfiltrierte Niederschlag wurde in Methanol gelöst. Nach einiger Zeit kristallisierte eine Substanz in Nadeln aus, die bei 195° unscharf schmolz. Nach Zusatz von reiner Peri-Truxillmethylestersäure [4])

sank der Schmelzpunkt um 15°. Es handelte sich, wie bereits gesagt, um ein Gemisch von Peri- und (zur Hauptsache) Epi-Estersäure, das Mischkristalle bildete, und infolgedessen untrennbar war. Die Titration ergab eine Carboxylgruppe.

$C_{19}H_{18}O_4$ (310,14).

0,0631 g Sbst., verbraucht: 1,976 ccm $^n/_{10}$ KOH,
berechnet: 1,985 ccm $^n/_{10}$ KOH.

Umlagerung der Peri- zur Epi-Truxillsäure. Smp. 263°.

Die Peri-Amidsäure wurde mit konzentriertem Ammoniak im Rohr 5 Stdn. auf 110° erhitzt. Wie Stoermer und Bachér [4]) auf diesem Wege aus Peri-Anhydrid Epi-Amidsäure erhielten unter gleichzeitiger Bildung von Peri-Imid, so entstand auch hier Epi-Truxillamidsäure und Peri-Imid, welch letzteres aus der ammoniakalischen Lösung auskristallisierte. Die klar filtrierte Lösung wurde angesäuert, und die ausgefallene Amidsäure aus Alkohol umkristallisiert. Sie wurde als amorphes Pulver erhalten und schmolz bei 263°. Der Mischschmelzpunkt mit der Amidsäure von Stoermer und Bachér ergab keine Depression.

Peri-Imid Smp. 237°.

Das oben erwähnte Imid wurde aus Alkohol umkristallisiert und schmolz übereinstimmend mit der Angabe von Stoermer und Bachér bei 237°. Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Rast [6]) ergab, daß dies Imid monomolekular war. Die Bestimmung wurde in Campher durchgeführt.

$C_{18}H_{15}O_2N$ (277,14).

0,0576 g Sbst. + 0,5821 g Campher, Depr. 14,2°, M = 278,7;
0,0598 „ „ + 0,6037 „ „ „ 13,4°, M = 295.7;
0,0542 „ „ + 0,5471 „ „ „ 15,0°, M = 264.2;
M (Mittel) = 279,5.

Methylester der Epi-Truxillamidsäure Smp. 228°.

Der Ester wurde dargestellt durch Einleiten von Diazomethan in die methylalkoholische Lösung der Amidsäure. Er kristallisierte beim Verdünnen mit Wasser in langen Nadeln aus und schmolz aus Methanol bei 228°.

Verseifung zur Epi-Truxill-a-methylestersäure [4]) Smp. 204,5°.

Der Ester wurde in Eisessig gelöst und mit salpetriger Säure behandelt, bis die Lösung grün blieb. Beim Verdünnen mit Wasser fiel eine Säure aus, die aus Methanol umkristallisiert bei 204,5° schmolz. Dieselbe Säure wurde von Stoermer und Bachér erhalten durch halbseitige Verseifung des Epi-Truxillsäuredimethylesters. Die dargestellte Estersäure gab mit der von Stoermer und Bachér erhaltenen keine Schmelzpunktsdepression. Mit Diazomethan entstand derselbe Dimethylester, den Stoermer und Bachér aus Epi-Truxillsäure mit Diazomethan erhielten.

Umlagerung und Verseifung der Peri-Truxillamidsäure zur Epi-Truxillsäure Smp. 286°.

Peri-Amidsäure wurde mit überschüssiger 10%iger Natronlauge mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Salzsäure angesäuert, und die ausgefallene Säure abgesaugt. Sie schmolz aus Alkohol umkristallisiert bei 286°, gab mit Epi-Säure anderer Herkunft keine Schmelzpunktsdepression, und erwies sich durch Titration als eine zweibasische Säure. Ausbeute quantitativ.

$C_{18}H_{16}O_4$ (296,13).
0,0397 g Sbst.,
ber.: 2,681 ccm, verbr.: 2,680 ccm $^n/_{10}$ KOH.

Halbseitige Veresterung zur Epi-Truxill-b-methylestersäure Smp. 141°.

Reine Epi-Truxillsäure wurde in methylalkoholischer Suspension mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Die Temperatur wurde durch gute Kühlung mit kaltem Wasser unter 20° gehalten. Als die Sättigung erreicht war, wurde das Gemisch in die dreifache Menge Wasser gegossen und zum Absitzen stehen gelassen. Die Aufarbeitung und Reinigung über das schwerlösliche Natriumsalz war die gleiche wie sie bei der γ-Estersäure beschrieben wurde. Die Estersäure kristallisierte aus Methanol in Schuppen, aus konzentrierterer Lösung in derben Kristallen und schmolz bei 141°. Mit 10%iger Soda entstand ein schwerlösliches Natriumsalz. Ausbeute an Estersäure: 25—30% der Theorie. Mit Diazomethan entstand auch aus dieser Säure Epi-Truxillsäuredimethylester, der durch Mischschmelzpunkt mit einem Präparat anderer Herkunft identifiziert werden konnte. Smp. des Dimethylesters 111,5°.

Epi-Truxill-b-methylestersäure-a-chlorid und Epi-Truxonsäuremethylester Smp. 106—107°.

Die Darstellung des Estersäurechlorids und des Truxonsäureesters verlief genau so, wie das schon bei der γ-Säure beschrieben wurde. Der Epi-Truxonsäuremethylester kam aus Methanol in schönen Nadeln heraus und schmolz bei 106—107°. Ausbeute: 70—80%.

Verseifung zur Epi-Truxonsäure Smp. 160°.

Wie der γ-Truxonsäuremethylester, so wurde auch der Epi-Ester mit methylalkoholischem Kali verseift. Die Säure wurde aus Methanol oder Aceton in Form von Blättchen erhalten und schmolz bei 160°. Ausbeute quantitativ. Die Säure löste sich ziemlich leicht in Eisessig, Aceton und Methanol, etwas schwerer in Benzol und Aether. Sie gab mit Chlorcalzium ein nicht übermäßig schwer lösliches Kalksalz. Mit Diazomethan entstand in Methanollösung der obige Ester, wie die Mischprobe ergab. Die Titration ergab eine Carboxylgruppe.

$C_{18}H_{14}O_3$ (278,11).
0,0601 g Sbst.,
ber.: 2,161 ccm, verbr.: 2,152 ccm $^n/_{10}$ KOH.

Oxim der Epi-Truxonsäure Smp. 260° (Zers.).

Die reine Truxonsäure wurde in alkalischer Lösung oximiert genau wie die γ-Form. Das Oxim kam aus Aceton als weißes amorphes Pulver heraus und schmolz bei 260° unter Zersetzung.
$C_{18}H_{15}O_3N$ (293,13).
9,120mg Sbst., 0,380 ccm N_2 (21° 760 mm),
ber.: 4,73% N, gef.: 4,84% N.

Peri-Truxonsäure Smp. 221—224°.

Das über die Amidsäure gereinigte Peri-Anhydrid wurde mit der fünffachen Menge Aluminiumchlorid verrieben. Dann wurde soviel Schwefelkohlenstoff hinzugefügt, daß ein nicht zu dicker Brei entstand. Das Gemisch wurde auf dem Wasserbade 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Darauf wurde der Schwefelkohlenstoff abdestilliert, und der Rückstand im Vakuumexsikkator von dem letzten anhaftenden Lösungsmittel befreit. Die Zersetzung des Reaktionsgemisches erfolgte genau so, wie das schon vorher beschrieben wurde. Der bei der Zersetzung entstandene Niederschlag, ein Gemisch von Peri-Truxonsäure, Peri-Anhydrid und γ-Truxonsäure wurde mit wässrigem Ammoniak ausgezogen. Hierbei gingen die Truxonsäuren in Lösung, während das Peri-Anhydrid zurückblieb. Die durch Ansäuern aus der ammoniakalischen Lösung ausgefällten Truxonsäuren wurden zur Abtrennung der γ-Ketonsäure mit kaltem Aether verrieben, wobei die Peri-Truxonsäure ungelöst zurückblieb. Zuweilen wurde auch die Abtrennung der γ-Säure dadurch erreicht, daß man die ammoniakalische Lösung des Gemisches mit Chlorcalcium stehen ließ. Das letztere Verfahren wurde wegen seiner Langwierigkeit (man mußte mehrere Tage stehen lassen) seltener angewandt. Die in Aether gelöste γ-Truxonsäure wurde nach dem Verdampfen des Lösungsmittels aus der ammoniakalischen Lösung mit 50%igem Chlorcalcium ausgefällt. Nach dem Zersetzen des Kalksalzes wurde die γ-Truxonsäure durch ihren Schmelzpunkt und ihren Methylester identifiziert. Die Peri-Truxonsäure wurde aus Methanol wiederholt umkristallisiert und schmolz dann bei 221—224°. Aus Methanol wurde die Säure in Form von Nadeln, aus Aceton in langen, an den Enden zugespitzten Plättchen erhalten. Die Titration ergab eine Carboxylgruppe.
$C_{18}H_{14}O_3$ (278,11).
0,0347 g Sbst.,
ber.: 1,247 ccm, verbr.: 1,239 ccm $^n/_{10}$ KOH.

Phenylhydrazon der Peri-Truxonsäure Smp. 189° (unsch.).

Die Peri-Truxonsäure wurde mit überschüssigem Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure kurze Zeit erwärmt. Beim Verdünnen mit Wasser fiel ein gelbbrauner Niederschlag aus, der beim Umkristallisieren aus Methanol das kanariengelbe, kristalline, bei 189° unscharf schmelzende Phenylhydrazon gab.
$C_{24}H_{20}O_2N_2$ (368,18).
5,018 mg Sbst., 0,366 ccm N_2 (21° 777 mm),
ber.:7,61% N, gef.: 7,73% N.

Peri-Truxonsäurechlorid und Peri-Truxon Smp. 194°.

Die Chlorierung der Truxonsäure und die Friedel-Crafts'sche Reaktion wurden ebenso ausgeführt wie die entsprechenden Versuche zur Darstellung des α-Truxons. Das rohe Peri-Truxon wurde aus Methanol umkristallisiert und schmolz bei 194°. Das Truxon kristallisierte aus Methanol in großen Würfeln und Prismen. Ausbeute: 90—93%.

$C_{18}H_{12}O_2$ (260,19), ber.: 83,05% C, 4,65% H,
6,636 mg Sbst., 20,093 mg CO_2, 2,945 mg H_2O;
6,598 mg Sbst., 19,966 mg CO_2, 2,608 mg H_2O;
7,496 mg Sbst., 22,684 mg CO_2, 3,201 mg H_2O;
gef.: 82,58% C, 4,97% H;
82,55% C, 4,42% H;
82,53% C, 4,65% H.

Peri-Truxon-mono-phenylhydrazon Smp. 217°.

Das Monophenylhydrazon entstand aus dem Peri-Truxon genau so wie die vorher beschriebenen Phenylhydrazone. Es wurde aus Methanol als gelbes Kristallpulver erhalten und schmolz bei 217°.

$C_{24}H_{18}ON_2$ (350,16).
3,181 mg Sbst., 0,220 ccm N_2 (21° 751 mm)
ber.: 8,02% N, gef.: 7,94% N.

Peri-Truxon-diphenylhydrazon Smp. 280° (Zers.).

Das Peri-Truxon oder sein Monophenylhydrazon wurde mit Phenylhydrazin ohne Verdünnungsmittel im Paraffinbade auf 150—160° erhitzt. Während des Versuches wurde zur Vermeidung der Luftoxydation Stickstoff durch die Apparatur geleitet. Nach etwa 4 Stunden war in der Reaktionsflüssigkeit ein Niederschlag von feinen Nadeln entstanden, der nach dem Erkalten abfiltriert, mit Aether vom Phenylhydrazin befreit und so rein weiß erhalten wurde. Das Diphenylhydrazon erschien in der erhaltenen Form genügend rein und schmolz bei etwa 280° unter Zersetzung.

$C_{30}H_{24}N_4$ (440,22).
4,025 mg Sbst., 0,453 ccm N_2 (20° 760 mm),
ber.: 12,73% N, gef.: 13,10% N.

Lebenslauf.

Am 12. Juli 1908 wurde ich, Fritz Möller, als Sohn des Zeichners Wilhelm Möller und seiner Ehefrau Anna geb. Buchholz in Recklinghausen geboren, besitze die Staatsangehörigkeit des Freistaates Preußen und bin evangelischer Konfession. Ich besuchte in Recklinghausen-Süd 4 Jahre lang die Volksschule, kam dann auf die Oberrealschule zu Recklinghausen und legte an der gleichen Anstalt Ostern 1927 die Reifeprüfung ab. Seit dem S.S. 1927 studierte ich Chemie an der Universität Rostock. Im November 1928 bestand ich das Verbandsvorexamen und ein Jahr später das zweite chemische Verbandsexamen. Daran anschließend bearbeitete ich die vorliegende Dissertation.

Herrn Professor Dr. R. Stoermer möchte ich an dieser Stelle meinen ganz ergebenen Dank aussprechen für die vielen Anregungen, die ich von ihm erhalten habe, und für das rege Interesse, daß er meiner Arbeit entgegen brachte.

Gleichzeitig danke in den Herren Privatdozenten Dr. Bachér und Dr. Schenck, die mir stets hilfreich mit Rat und Tat zur Seite standen.

Buchdruckerei Thiele, Lippstadt i. Westf.